

N° 6

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

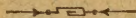
POUR

OBTENIR LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

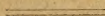
PAR

LOUIS FANICA

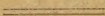
Ingénieur-Chimiste E.C.B.



Contribution à l'Étude de l'action de la Chaleur Sur les Acides résiniques



Soutenue en Octobre 1933 devant la Commission d'examen.



JURY :

<i>Président.....</i>	MM. RICHARD, professeur.
<i>Examineurs. {</i>	DUPONT, professeur.
	KIRMANN, professeur.



BORDEAUX

IMPRIMERIE FREDOU ET MANVILLE
6, Rue Sainte-Eugénie, 6

1933

N° 6

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

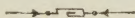
POUR

OBTENIR LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

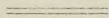
PAR

LOUIS FANICA

Ingénieur-Chimiste E.C.B.



Contribution à l'Étude de l'action de la Chaleur sur les Acides résiniques



Soutenue en Octobre 1933 devant la Commission d'examen.

JURY :

Président MM. RICHARD, professeur.

Examinateurs . { DUPONT, professeur.
KIRMANN, professeur.



BORDEAUX

IMPRIMERIE FREDOU ET MANVILLE

6, Rue Sainte-Eugénie, 6

1933

A ma Tante Madame François Chippaux

A mon Oncle Monsieur François Chippaux

Officier de la Légion d'Honneur,
Chef du personnel des services de la voie
de la Compagnie des Chemins de Fer de l'Est

En témoignage de profonde affection

A tous mes Parents

A tous mes Amis

A mon Maître, Monsieur G. Dupont,

Doyen de la Faculté des Sciences de Bordeaux,

Chevalier de la Légion d'Honneur,

Professeur de chimie industrielle,

A Monsieur A. Richard,

Chevalier de la Légion d'Honneur,
Professeur honoraire de chimie organique
à la Faculté des Sciences de Bordeaux,
Directeur honoraire de l'Ecole de chimie de Bordeaux



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548415_0036

INTRODUCTION

Depuis très longtemps, l'homme a su retirer des conifères des baumes résineux dont il obtient une essence et un brai sec. Ces produits étaient employés, sous forme de goudron et de poix, par tous les peuples navigateurs. Les anciens Egyptiens connaissent l'usage de la colophane. Le savant grec Dioscoride, qui vivait aux premiers siècles de notre ère, donne une description détaillée de la distillation de ces sucs telle qu'elle se pratiquait à cette époque.

Cette industrie a, de nos jours, pris un développement considérable. Ainsi, en France, l'exploitation du pin maritime conduit à une production fort importante d'essence de térébenthine et de colophane (30 % de la production mondiale).

Inutile de souligner ici ce que cette industrie présente d'importance pour une région qui, par ailleurs, est déshéritée. Et cependant, à combien d'influence les plus diverses est-elle soumise !

De nos jours, dans la période d'après-guerre, après avoir joui d'une prospérité inouïe, elle subit une crise très dure, due, d'une part, à la suppression de débouchés, et, d'autre part, à l'arrivée de concurrents nouveaux sur le marché.

Ainsi, le problème des nouvelles utilisations de la colophane qui s'est posé si souvent, se pose une fois encore. Il est aujourd'hui plus que jamais à

l'ordre du jour. Or, dans notre monde moderne, les progrès techniques sont, plus qu'à tout autre moment de l'histoire de l'humanité en relation étroite avec les progrès des connaissances théoriques.

Dans ce travail, exécuté sous la direction de M. le doyen Dupont, nous pensons avoir contribué pour une faible part à la connaissance de la colophane.

ERRATA

Toutes les rotations indiquées doivent être lues comme étant les pouvoirs rotatoires correspondants.

CHAPITRE I

LES ACIDES PRIMAIRES ET TÉRÉBENTHÉNIQUES

Les produits résineux proviennent des sucres qui s'écoulent des blessures faites dans les troncs des conifères, ou de leur extraction, par des procédés chimiques ou physiques, des souches abattues. La source la plus importante est la première nommée.

Les sucres s'écoulant des blessures faites aux arbres vivants sont ce que l'on appelle des gemmes.

La gemme est un mélange de produits solides cristallisés et d'une solution de ces produits solides dans un carbure terpénique. Si l'on exprime la gemme, on obtient le galipot. Industriellement, on fond cette masse et l'on aboutit ainsi à un liquide visqueux, la térébenthine. Elle est débarrassée de ses impuretés et ensuite distillée par entraînement à la vapeur d'eau. On sépare ainsi la colophane du carbure, qui est l'essence de térébenthine.

La colophane est une masse vitreuse, transparente, dont la couleur varie du jaune clair au brun foncé, suivant les traitements subis par la gemme et le moment de sa récolte; elle est constituée par 95 % d'acides résiniques.

Les acides résiniques sont des acides isomères en $C^{20}H^{30}O^2$. Depuis plus de cent ans, une littérature considérable concerne cette classe de compo-

sés; seuls, un certain nombre de résultats valables sont acquis. Leur extrême sensibilité à l'action des acides et de la chaleur, leur isomorphisme conduisant à des syncristallisations rendant les purifications extrêmement pénibles, ainsi que leur faculté de s'oxyder ont donné lieu aux contradictions de plus d'un siècle de recherches.

Le premier mémoire sur la question date de 1808, avec Braconnot. Mais il faut arriver à Caillot en 1874 pour définir un acide : l'acide dextropimarique qu'il tirait du galipot landais.

En 1887, Vesterberg signalait, en plus de celui-ci, un autre acide, l'acide lévopimarique.

Avec les travaux de Klason et Köhler à partir de 1906, et de Köhler seul à partir de 1911, on commence à voir plus clair. Les principaux écueils que l'on rencontre dans l'étude de ces corps sont signalés d'une façon précise. L'acide lévopimarique est retrouvé en grande quantité et son isomérisation par la chaleur est étudiée, ainsi que celles des acides que ces auteurs appellent les acides sapiniques, pour les distinguer de leurs produits d'isomérisation qu'ils dénomment acides colophoniques.

Schlutz, dès 1917, étudia l'action de l'acide chlorhydrique sur les colophanes. Il définit ainsi un corps qu'il considère comme une espèce chimique pure : l'acide abiétique. En outre, il isole un autre acide isomorphe du précédent.

Il était donc possible, dès ce moment, de classer les acides résiniques en deux grands groupes :

A. — ACIDES RESINIQUES NATURELS (ou acides térébenthéniques), ceux que l'on peut extraire par pression de la gemme et qui forment le galipot, et comportant :

1° ACIDES PIMARIQUES :

- a) *Acide dextropimarique*, ou α pimarique, très stable, peu oxydable et dextrogyre.
- b) *Acide levopimarique*, ou β pimarique, beaucoup moins stable et très fortement levogyre.

2° ACIDES SAPINIQUES :

Extrêmement mal connus.

B. — DES ACIDES RESINIQUES DE TRANSFORMATION, obtenus par l'action des acides minéraux ou de la chaleur sur les acides du groupe précédent (sauf l'acide dextropimarique), et qui comportent :

- a) l'acide abiétique lévogyre de Schultz;
- b) un acide dextrogyre de Schultz;
- c) des acides colophaniques inactifs.

C'est alors que se placent les recherches de M. Dupont et de ses élèves. Ils étudièrent, guidés par une théorie due à M. Dupont, différents galipots. A la lumière des études faites sur la composition des acides résiniques extraits des diverses gemmes, il reprit certaines idées de Köhler (1), les précisa et les compléta. M. Dupont (2) admit la formation préalable par les cellules résinogènes des conifères d'une matière mère de $C^{10}H^{16}O$, qui, sous l'action de diastases, donnerait les sucres résineux par la réaction suivante :



Cette hypothèse conduit tout naturellement à deux conséquences principales :

1° Théoriquement, on prévoit :

(1) *Moniteur scientifique*, 1914.

(2) *Conférence Société Chimique de France*, mai 1923, sur les résines conifères.

31 % d'essence de térébenthine,
et 69 % de produits solides.

C'est ce que pratiquement on trouve dans la
gemme récoltée à l'abri de l'air.

2° On peut prévoir qu'à une essence compliquée
correspondra un galipot compliqué, et qu'à une
essence ne contenant qu'un seul terpène, ne peut
correspondre qu'un galipot simple.

Hypothèses qui se sont vérifiées d'une façon re-
marquable dans le courant de l'étude de différents
galipots. Cette étude a été faite en utilisant la mé-
thode optique de M. Darmois (3) et en suivant l'iso-
mérisation chlorhydrique des acides isomérisables
par la variation de leur pouvoir rotatoire en fonc-
tion du temps.

Nous décrirons un peu plus loin ces isomérisa-
tions d'une façon plus détaillée. Le pouvoir rota-
toire, dans ces conditions, passe par un minimum,
la valeur de ce minimum est considérée comme spé-
cifique de l'acide sapinique étudié.

Le galipot est fractionné par précipitation pro-
gressive de sa solution alcoolique, en évitant ainsi
des échauffements qui isomériseraient, et en opé-
rant, en présence d'hydroquinone dont les effets
antioxygènes sont bien connus (4).

GALIPOT DE PIN MARITIME

A. — Etude des acides pimariques.

Reprenant les travaux de Vesterberg sur les aci-
des pimariques, acides qui ont la propriété de don-
ner des sels de soude bien cristallisés, très peu

(3) *Thèse de Doctorat*, Paris 1910

(4) Moureu et Dufraisse : *C. R.*, t. 174, p. 258, 1, 1922.

solubles et assez aisément essorables, en utilisant la méthode de Darmois, M. Dupont (5) a pu montrer qu'ils étaient au nombre de deux :

a) *L'acide α pimarique*, dextrogyre

$\alpha_j = +65^\circ$ dans alcool $\alpha_v = +76$ dans le chloroforme.

p. f. = $210^\circ - 212^\circ$

Acide très stable vis-à-vis des acides minéraux et de la chaleur.

b) *L'acide β pimarique*, très fortement lévogyre.

$\alpha_v = -329,6$

$\alpha_j = -282,4$

p. f. = $150^\circ - 152^\circ$

très sensible à l'action de la chaleur et des acides minéraux, il possède un minimum de pouvoir rotatoire égal à $-76^\circ 4$.

B. — Etude des acides sapiniques.

MM. Dupont et J. Dubourg (6) isolèrent les acides sapiniques des acides pimariques en utilisant de nouveau la propriété des pimarates de soude d'être assez peu solubles, et celle des sapinates de soude de l'être énormément. Ils arrivèrent à cette conclusion qu'il n'existait que deux acides sapiniques dans le galipot de la gemme de pin maritime.

a) *L'acide α sapinique* dont les pouvoirs rotatoires sont :

$\alpha_j = -66^\circ 2$.

$\alpha_v = -77^\circ 4$.

et le minimum de pouvoir rotatoire par isomérisation chlorhydrique :

(5) Les constituants cristallisés de la gemme de pin maritime. *Bull. Soc. Chim.*, t. 29, p. 126, 1921.

(6) *Bull. Instit. du Pin*, n° 31, décembre 1926.

$$\alpha_1 = -5^{\circ}3$$

de point de fusion mal défini à 148° environ.

b) l'acide β sapinique, dont les pouvoirs rotatoires sont :

$$\alpha_j = -101^{\circ}$$

$$\alpha_r = -117^{\circ}5.$$

Minimum d'isomérisation chlorhydrique à $-9^{\circ}8$;
point de fusion $f = 140^{\circ}$.

GEMME DE PIN D'ALEP

M. G. Dupont (7) put montrer que le galipot de cette gemme contenait un seul constituant : l'acide α alépique, souillé de son produit d'isomérisation l'acide β alépique.

Les constantes physiques de cet acide sont, quant au pouvoir rotatoire :

$$\alpha_j = -66^{\circ}2$$

$$\alpha_r = -77^{\circ}4.$$

Et quant au point de fusion : 148° - 150° , le minimum d'isomérisation étant situé à $-12^{\circ}4$.

GEMME DE PIN LARICIO

Cette étude faite par M. Rouin (8), a montré l'existence d'acides pimariques, à côté d'un acide sapinique de pouvoir rotatoire :

$$\alpha_j = -68^{\circ}$$

$$\alpha_r = -78^{\circ}5$$

$$f = 148^{\circ}$$
- 150° ,

identifié par cet auteur avec l'acide alépique de la gemme de pin d'Alep.

(7) Sur les constituants de la gemme de pin d'Alep, *Bulletin Soc. Chim.*, t. 35, p. 879.

(8) *Thèse Doctorat*, Bordeaux 1928.

GEMME DE PIN PIGNON

MM. Dupont et J. Dubourg (9), étudiant par des procédés identiques aux précédents cette gemme, ont trouvé un acide de pouvoir rotatoire :

$$\alpha_j = -113^{\circ}3,$$

$$\alpha_v = -116^{\circ}4,$$

$$f = 119^{\circ}-120^{\circ},$$

avec comme minimum d'isomérisation, $-25^{\circ}3$.

Ils ont appelé cet acide, pinéique.

D'autre part, MM. Dupont et Uzac (10) avaient montré par une voie différente, l'identité des acides abiétiques tirés des diverses colophanes avec l'acide abiétique de Schultz. Cinq colophanes différentes sont isomérisées par l'acide chlorhydrique, et l'acide abiétique obtenu est purifié par cristallisations répétées et ces auteurs ont trouvé les résultats condensés dans le tableau suivant :

	α_j	α_v	Nombre de cristallisations	Point de fusion
Colophane de pin maritime	100,4	116,20	6	172-173
Colophane d'Alep.....	115,6	122,30	11	
Colop. dupinlari. d'Autriche	106,1	119,4	8	
Colophane pinus Longifolia	104,4	115,60	7	
Colophane du pin pignon..	101,8	117,50	7	

En résumé, nous constatons donc l'existence d'acides pimariques dans deux gemmes : celle de pin maritime et celle de pin Laricio, gemmes dont l'essence contient du nopinène et de cinq autres acides sapiniques qui s'isomérisent tous en donnant l'acide abiétique de Schultz, en passant par des

(9) *Thèse Doctorat*, Bordeaux 1928.

(10) *Bull. Soc. Chim.*, t. 35, p. 394, 1924 : Sur l'identité des acides résiniques extraits des diverses colophanes.

acides intermédiaires isomorphes, ainsi d'ailleurs que l'acide lévopimarique qui conduit au même résultat final.

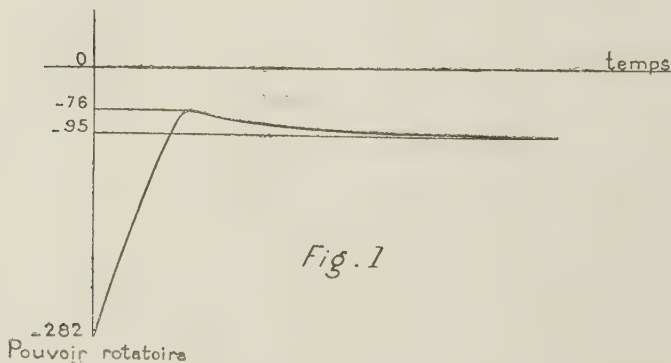
MECANISME DE L'ISOMERISATION DES ACIDES TEREBENTHENIQUES

L'étude de cette isomérisation a été faite par M. G. Dupont (11), et, en particulier, celle de l'acide lévopimarique en acide abiétique de Schultz.

L'acide en solution alcoolique est additionné d'acide chlorhydrique en quantité connue, dans ces conditions le pouvoir rotatoire varie avec le temps et on peut ainsi suivre l'isomérisation.

La courbe représentative de ces variations est tracée dans la fig. 1 ci-contre.

Le pouvoir rotatoire baisse assez vite (en valeur



absolue) jusqu'à atteindre un minimum qui est de : $\alpha_j = -76,4$ ensuite, il évolue vers une valeur asymptotique de $\alpha_j = -95^\circ$. M. G. Dupont admit que ce minimum de pouvoir rotatoire correspondait

(11) Bull. Soc. Chim., t. 29, p. 718, 1921.

à un acide intermédiaire entre l'acide lévopimarique et l'acide β pimarabiétique ou acide abiétique de Schultz. Il appela cet acide, l'acide α pimarabiétique. Mais ces essais tentés dans le but d'isoler cet acide de l'acide abiétique furent infructueux. De plus, l'unité de forme cristalline des stades intermédiaires le firent conclure à l'isomorphisme de ces deux acides.

Par l'étude physico-chimique de la transformation, il put montrer l'exactitude de cette opinion.

1° Etant en présence de deux réactions d'isomérisation superposées, nous pouvons appliquer la loi d'action de masse et écrire l'équation classique :

$$\text{Log } \frac{x_0}{x} = K (t-t_0) \quad \text{ou :}$$

x_0 = Con. ac. levo. époque t_0

x = Con. ac. levo. époque t

K = une constante.

Or, d'après la loi des mélanges de Biot, α étant le pouvoir rotatoire à l'instant t , nous avons :

$$(z) = x(-282,4) + (1-x) (-76,4) = x206 - 76,4$$

$$\text{d'où } x = - \frac{(z) + 76,4}{206}$$

$$\text{Ce qui donne : } K = \frac{1}{t-t_0} \log. \frac{x_0 + 76,4}{x + 76,4}$$

on trouve ainsi en prenant l'origine des temps à 10°

t	t - t ₀	α_t	K	
10°	0	— 254,8	0,00288	Constance tout à fait satisfaisante.
37°	27°	— 225,6	0,0289	
1 h.	50°	— 204,2	0,00291	
1 h. 32°	82°	— 179,2	0,00288	
2 h. 55°	115°	— 159,6	0,03290	
5 h. 40°	330°	— 96,0	0,00289	

2° La limite atteinte reste la même, quelle que soit la proportion d'HCl. ajoutée.

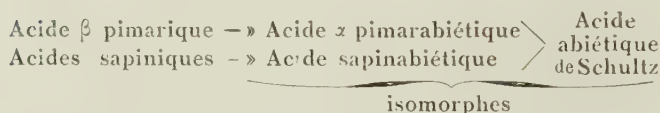
3° La vitesse de transformation est proportionnelle à la concentration du catalyseur. En effet, pour deux concentrations en HCl. dans le rapport de 1 à 2, le rapport des constantes se trouvait être le suivant :

$$\frac{K'}{K} = \frac{0.00559}{0.00288} = 1,94$$

c'est-à-dire que, pratiquement, les vitesses sont aussi dans le même rapport.

M. Dupont et ses collaborateurs ont, par la suite, trouvé des résultats tout à fait semblables avec les autres acides térébenthéniques.

Il a donc pu fixer le schéma général d'isomérisation :



La chimie des acides résiniques est, d'après ce que nous venons de voir, dominée par le fait qu'ils sont extrêmement instables, et la plupart isomorphes. Leur histoire qui, à prime abord, apparaissait comme excessivement confuse est, en réalité, assez simple : elle est celle de leurs transformations successives.

Il existe toute une série de faits qui ne rentre pas dans le cadre dressé dans les pages précédentes. En effet, un certain nombre d'acides décrits dans la littérature, préparés dans des circonstances et par des procédés divers, ne correspondent en rien à ceux décrits jusqu'ici.

Leur existence et leur formation ne devaient commencer à être complètement élucidées qu'après le travail de MM. Dupont, Rouin et Dubourg, sur l'action prolongée de la chaleur sur l'acide abiétique, travail qui a conduit ces auteurs à l'acide pyroabiétique.

CHAPITRE II

L'ACIDE PYROABIÉTIQUE

A vrai dire, la connaissance de l'action de la chaleur sur les acides résiniques n'est pas nouvelle, Köhler (12), en 1911, montrait en effet que l'action de la chaleur sur l'acide lévopimarique aboutissait à un acide, identifié plus tard avec l'acide abiétique de Schultz. Mais il n'avait point poussé l'action de la chaleur au delà du stade abiétique.

Antérieurement, en 1896, Bishop et Nastvogel (13), distillant de la colophane une dizaine de fois de suite dans le vide, aboutissaient à un acide de pouvoir rotatoire :

$[\alpha_D] + 63$, qu'ils baptisent isosylvique.

Klason et Köhler (14), dans un travail antérieur à celui déjà cité quelques lignes plus haut, décrivent en même temps qu'un acide α colophanique lévogyre, un acide β colophanique dextrogyre :

$[\alpha_D] = +52^\circ$ $f = 168^\circ-173^\circ$.

Schultz (15), en 1917, retire par extraction à la soude de l'huile de résine industrielle un acide, qui,

(12) *Journal für praktische chemie*, t. LXXXV, p. 534, 1911; *Moniteur scientifique*, février 1914.

(13) *Berichte*, t. XXIII, pag. 1919 (1896).

(14) *Journal für praktische Chemie*; *Moniteur Scientifique*, 1^{er} juillet 1907.

(15) *Moniteur Scientifique*, 1^{er} mai 1920.

par cristallisation fractionnée, lui donne un corps de pouvoir rotatoire

$[\alpha]_D = +53^\circ$ et de point de fusion, 171° - 173° .

Il appelle cet acide, l'acide oléosylvique, et il donne quelques-unes de ses propriétés; cet acide ne change pas de pouvoir rotatoire par chauffage avec un acide minéral, et il se distingue de l'acide abiétique du même auteur en ce qu'il n'absorbe pas l'oxygène de l'air et qu'il ne jaunit pas. Il lui attribue, en outre, la formule : $C^{20}H^{30}O^2$.

Jusqu'à cette époque, nous voyons donc que si l'on avait une idée nette du rôle de la chaleur dans l'isomérisation des acides résiniques, on n'avait point tiré de cette idée toutes les conséquences qu'elle comportait. Schultz lui-même s'est abstenu de faire une hypothèse sur l'origine de cet acide à pouvoir rotatoire dextrogyre qu'il retirait des huiles de résines industrielles.

L'idée que l'acide abiétique de Schultz n'était pas le terme ultime de l'isomérisation des acides sapiniques, devait s'imposer plus tard à certains chercheurs. C'est ainsi que MM. Dupont et Dubourg (16) étudiant l'isomérisation chlorhydrique prolongée, à chaud, d'un acide sapinique, constatèrent les variations suivantes dans les pouvoirs rotatoires.

L'isomérisation se fait normalement en présentant un maximum à $-51^\circ 1$, qui marque que le produit dominant est l'acide abiétique. Il peut, d'ailleurs, s'extraire avec abondance. Mais si l'on poursuit l'isomérisation, le pouvoir rotatoire baisse, phénomène qui est à rapprocher de l'observation faite par MM. Dupont, Bernette, Desalbres (17), au

(16) Sur l'acide pyroabiétique : *Communication au 7^e Congrès de Chimie Industrielle*, 16-22 octobre 1927.

(17) *Bull. Instit. Pin*, n^o 22, p. 349.

sujet de la préparation de l'abiétate acide de soude. Ces auteurs ont remarqué qu'il existe une durée optima d'isomérisation de la colophane qui corres-

	Temps	Tempé- rature	$[\alpha]_D$	
Chauffage de la solution.	0'	15 ⁰	83,0	Acide sapinique.
	5'	»	-17,8	
	10'	»	-10,4	
	15'	»	-10,4	
	20'	»	-12,2	
	25'	»	-13,1	Acide intermédiaire dominant.
	36'	»	-14,0	
	5 h. 00'	»	-35,0	
	5'	50 ⁰	-48,1	
	20'	»	-51,1	
	10'	100 ⁰	-50,4	Acide abiétique dominant.
	20'	»	-48,1	
	2'	»	-45,8	
	40'	»	-45,5	

pond à un maximum dans le rendement en abiétate acide de soude. Il est donc permis de penser qu'une nouvelle transformation se produit, transformation conduisant à des produits dextrogyres. Hypothèse vérifiée par l'étude des produits acides dont les pouvoirs rotatoires diffèrent d'autant plus de celui de l'acide abiétique que l'isomérisation a été poussée plus loin.

M. Rouin (18) a étudié l'action de la chaleur sur un acide abiétique de pouvoir rotatoire $\alpha_D = -100^\circ$ en opérant sous un vide de 20 mm. et à une température de 190° - 200° ; distillant chaque fois, et prenant les pouvoirs rotatoires, il a obtenu les résultats donnés dans le tableau suivant.

Par pyrogénéation, il y a donc évolution vers le pouvoir rotatoire dextrogyre.

Le même auteur extrait à l'éther les savons de soude qu'il déplace ensuite par l'acide acétique, et

(18) *Bull. Instit. Pin*, n° 27, p. 479.

Durée de chauffage	Pouvoirs rotatoires des acides		Acidité
	α_j	α_v	
1 h.	-15	-18,76	86.4 ⁰ / ₀
2 h.05	+29,5	+36,75	85 ⁰ / ₀
6 h.	+47,5	+53,75	47 ⁰ / ₀

Huile épaisse se solidifiant par refroidissement.

» »
Huile très visqueuse.

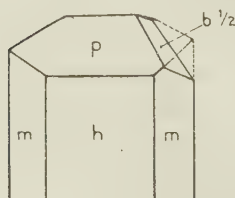
fait cristalliser les acides obtenus. Il extrait ainsi des produits le plus longtemps chauffés, un acide de pouvoir rotatoire :

$$\alpha_j = +58^\circ \text{ et } \alpha_v = +65^\circ,$$

qu'il est conduit, par l'analyse, à formuler :
 $C^{20}H^{30}O^2$.

Il avait ainsi prouvé l'existence d'un acide pyroabiétique dextrogyre.

Par un curieux hasard, MM. Dupont et Dubourg (19), découvrent un peu plus tard, dans des flacons d'huile de résine abandonnés depuis une vingtaine d'années, un corps cristallin isomère isomorphe de l'acide abiétique et dextrogyre, qu'ils sont de même amenés à formuler $C^{20}H^{30}O^2$. Les cristaux avaient la forme de prismes à base hexagonale (voir fig. 2) ayant donné par la mesure des angles les résultats suivants :



$$mh = 47^\circ 3,$$

$$b \frac{1}{2} h = 68^\circ 2,$$

$$hp = 68^\circ,$$

et ayant, pour constantes physiques.

point de fusion : 155° - 159° .

Pouvoirs rotatoires :

$$\alpha_j = +47^\circ 5 \quad \alpha_v = +54^\circ 2,$$

Fig. 2

(19) Sur l'acide pyroabiétique : *Congrès de Chimie Industrielle*, 16-22 octobre 1927.

et un indice de brome correspondant à une double liaison.

MM. Dupont et Dubourg ont alors étudié d'une façon systématique l'isomérisation par la chaleur de la colophane. Pour cela, ils se sont adressés à la colophane la plus simple, celle qui vient de la gemme du pin d'Alep qui, ainsi que nous l'avons dit plus haut, ne contient qu'un seul acide : l'acide alépique.

Ils ont pris 1 kg. 500 de cette colophane qu'ils ont chauffé à 250° dans un ballon isolé de l'atmosphère par un joint au mercure. De temps en temps, ils extrayaient des échantillons, ce qui leur permettait de suivre la variation du pouvoir rotatoire en fonction du temps; ces résultats sont condensés dans le tableau suivant :

Temps	α_j	α_v	Acidité en milligram. KOH
0 h 0	— 21°2	— 25°0	175
0 h. 45	— 31°4	— 35°0	
2 h.	— 27°2	— 32°6	174
3 h.	— 19°5	— 23°0	
4 h.	— 20°0	— 23°4	
6 h 30	— 15°0	— 17°2	
9 h 30	— 5°0	— 5°6	171
11 h 30	— 2°4	— 3°0	
15 h. 30	+ 5°0	+ 5°4	171
17 h 30	+ 9°4	+ 10°0	170
21 h. 30	+ 15°6	+ 18°0	
23 h. 30	+ 18°2	+ 22°0	
26 h. 30	+ 22°0	+ 36°0	162
32 h.	+ 27°0	+ 32°2	158
39 h.	+ 33°6	+ 39°0	155
46 h.	+ 38°4	+ 45°4	
55 h. 30	+ 42°0	+ 48°2	
66 h 30	+ 48°4	+ 56°4	153
80 h. 30	+ 50°0	+ 57°2	145

Nous voyons donc que, tandis qu'une partie des

acides résiniques se décompose et donne des huiles (diminution de l'acidité), l'autre évolue vers des formes dextrogyres. Le produit de l'isomérisation est alors distillé; en tête, passe un mélange très riche en huile; en queues, passe la majeure partie de l'acide, qui, en refroidissant se solidifie, et qui, dissout dans l'alcool abandonne par cristallisation un acide pyroabiétique :

$$\alpha_j = +51^{\circ}0.$$

$$\alpha_v = +57^{\circ}2,$$

$$f = 155^{\circ}-159^{\circ}.$$

De plus, MM. Dupont et Dubourg montrèrent que la pyrogénéation est au préalable indispensable. En effet, ayant simplement distillé de la colonne d'Alep, ils ne purent, par cristallisation, isoler qu'un acide de pouvoir rotatoire :

$$\alpha_j = +20^{\circ}$$

$$\alpha_v = +22^{\circ},$$

résultats semblant en contradiction avec ceux obtenus en partant des huiles de résines industrielles, mais qu'ils expliquent en admettant que l'isomérisation se poursuit dans l'huile de résine d'une façon excessivement lente, probablement sous l'influence de l'acidité propre du milieu, ce qui permet d'accéder au stade supérieur.

Le schéma d'isomérisation se complète donc d'un terme ultime :

acide primaire (sapiniques) ———» sapinabiétique
 ———» abiétique ———» pyroabiétique.

L'étude plus complète de ce nouvel acide nous fut confié par M. Dupont.

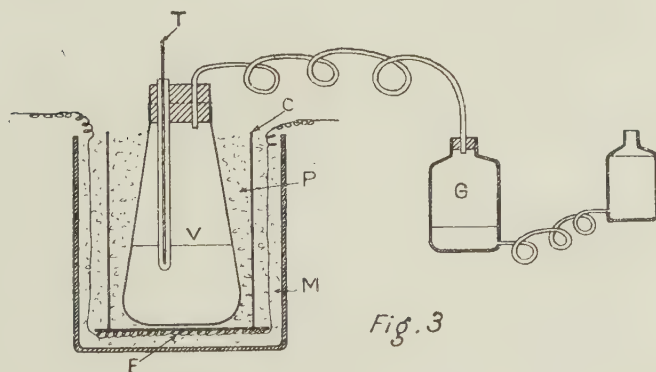
En plus de ce travail, il nous a chargé de rechercher l'origine d'un nouvel acide de pouvoir ro-

tatoire lévogyre, retiré par MM. Fonrobert et A. Greths, de la colophane française pyrogénée.

Nous nous sommes attaché à préparer d'abord de grosses quantités d'acide pyroabiétique et ensuite ses dérivés caractéristiques.

PREPARATION D'ACIDE PYROABIETIQUE

Le principal ennui de la préparation de cet acide est le temps qu'exige la pyrogénéation. Pour éviter cela et pour obtenir une meilleure régularité de la température, nous avons construit un four électrique dans lequel nous chauffons la colophane, soit dans un erlenmeyer conique de deux litres, soit dans un ballon de pyrex de diamètre approprié (voir fig. 3).



L'appareil est ainsi construit : un cylindre fait d'un carton d'amiante C, une plaque chauffante électrique E, isolée par des feuilles de papier d'amiante, le tout contenu dans une marmite en terre M. Les espaces libres sont remplis de magnésie R et de papier d'amiante P, qui calorifuge en partie l'appareil. La colophane est dans l'er-

lenmeyer V, un thermomètre T permet le contrôle de la température, l'atmosphère intérieure est constituée par du gaz carbonique. L'erlenmeyer est en relation avec un gazomètre G. Le circuit électrique est relié au réseau continu et un rhéostat permet de régler l'intensité du courant; on maintient ainsi la température d'une façon parfaite. (Nous n'avons jamais observé dans le fonctionnement normal de cet appareil de différence de température de plus de 2 ou 3 degrés centigrades.)

La colophane peut être ainsi chauffée pendant une centaine d'heures à une température voisine de 240°, avec une surveillance très réduite, l'acide carbonique constituant l'atmosphère du ballon évitant l'oxydation de la colophane fondue.

La colophane chauffée est ensuite distillée dans un vide de 17 mm. de mercure; il passe successivement :

1° de 230° à 260° : une matière chargée d'huile.

2° de 260° à 290° : une matière contenant des huiles, mais se solidifiant par refroidissement.

La première fraction est dissoute dans un solvant tel que l'éther ou la benzine d'où l'on extrait ainsi les acides par un lavage à la soude — acides régénérés et recristallisés — l'autre fraction peut être de suite recristallisée dans l'alcool.

Il reste toujours au fond du ballon de distillation 30 % environ de brai qui ne possède plus de propriétés acides. Si l'on continue à chauffer, il y a décomposition de la molécule. La pression baisse et l'on souille le distillat d'un beau jaune clair de produits noirâtres.

A partir de la colophane d'Alep, on aboutit ainsi, avec un rendement de 35 à 40 % de la colophane

employée, à un acide dont les constantes physiques sont les suivantes :

$$\alpha_j = +60^\circ \quad \alpha_v = +68^\circ.$$

Point de fusion : 172° - 173° .

Par un essai fait avec de l'acide abiétique préparé à partir de la colophane d'Alep, nous avons obtenu exactement le même résultat. En opérant de cette façon, nous sommes donc conduit à une isomérisation plus complète de l'acide abiétique, puisque nous obtenons un produit à pouvoir rotatoire légèrement plus fort et à un point de fusion plus élevé et plus net que ceux qui sont donnés comme caractérisant l'acide pyroabiétique de MM. Dupont et Dubourg.

PROPRIETES DE L'ACIDE PYROABIETIQUE

Comme nous l'avons dit, la propriété principale de cet acide est d'être pratiquement inoxydable au contact de l'air, tout au moins quand il se trouve à l'état de cristaux secs. A la longue, en effet, on constate des liserés jaunâtres sur le rebord des cristallisoirs qui contiennent des eaux mères de cristallisation.

Son étude, au point de vue de son auto-oxydation, a été faite par M. J. Allard :

La technique utilisée est celle qui avait servi à MM. Dupont, Lévy et Allard (20) dans l'étude de l'auto-oxydation de l'acide abiétique. L'acide pyroabiétique, dans ces conditions, ne s'oxyde qu'avec une très grande lenteur. Il ne s'oxyde pratiquement pas à l'air.

(20) Dupont, Lévy, Allard : *Bull. Soc. Chim.*, t. 47, p. 63.

De plus, M. J. Dubourg signale qu'il ne lui a pas été possible de préparer avec l'acide pyroabiétique ni un nitrosochlorure ni un nitrosite.

Nous avons repris ce travail et avons essayé à notre tour pour n'aboutir qu'à un insuccès total.

En effet, soit par la méthode de Wallach (21), dans l'acide acétique à -10° , soit par la méthode de Tilden (22) dans l'éther de pétrole à 0° , soit par celle de Lynn (23) dans l'alcool absolu à -10° , nous n'avons pas obtenu autre chose qu'un produit qui, recristallisé dans l'alcool, redonnait l'acide pyroabiétique primitif.

Nous avons obtenu le même résultat dans l'essai de la préparation du nitrosite.

Ce peu d'aptitude aux réactions d'addition de l'acide pyroabiétique est d'ailleurs, pour ce corps, caractéristique. Nous allons la retrouver avec l'acide bromhydrique.

Nous avons essayé de voir si, comme pour l'acide abiétique (24), on obtenait un bromhydrate. Nous n'avons pas pu y réussir. L'acide bromhydrique était obtenu par action du brome sur la colophane, le gaz passait ensuite dans une colonne remplie de colophane, puis dans un tube de ponce imprégnée de phosphore rouge légèrement humide, puis enfin dans un tube à P_2O_5 pour venir barboter à reflux dans une solution d'acide pyroabiétique dans l'acide acétique. Nous n'avons jamais pu de cette façon obtenir de bromhydrate. L'acide retiré de la solution acétique ne provoquait aucune dépression du point de fusion 172° - 173° par mélange avec de l'acide non traité.

(21) Wallach : *Ann.*, 245, p. 291; 252, 130; 255, 251; 258, 216.

(22) Japhes : *Bericht*, 1874, 214; 1875, 350; 1877, 427; 1878, 979; 1879, 396.

(23) *Amer. Chem. Soc.*, 1919, t. 41, 361, 368.

(24) A. Rouin : *Thèse* Bordeaux, 1928.

Nous avons essayé en solution dans le tétrachlorure de carbone et le résultat a été identique, que ce soit à -10° ou à la température ordinaire.

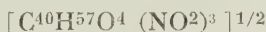
Signalons, d'après M. J. Dubourg (25) que l'acide pyroabiétique fournit un dérivé nitré par nitration directe avec NO^3H fumant, et que, par contre, il n'a été obtenu aucun dérivé nitré par la méthode élaborée par cet auteur pour la nitration de l'acide abiétique de la colophane d'Alep.

Ce dérivé nitré obtenu avec un rendement de 15 % environ possède les caractéristiques suivantes :

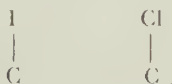
Point de fusion : 218° - 220° .

Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +102^{\circ}$ et $[\alpha]_D = +108^{\circ}$.

Par son analyse et son indice d'acide, il est conduit à lui donner la formule brute suivante :



Après le travail de Johannsonn (26) sur les indices d'iodes des acides résiniques, il était intéressant de voir si, pour les doubles liaisons aussi réfractaires que celles de l'acide pyroabiétique, nous trouverions les mêmes résultats. Nous avons condensé sur le tableau suivant nos résultats en calculant la quantité d'iode fixée par molécule d'acide suivant le schéma suivant :



Nous voyons qu'à ce point de vue l'acide pyroabiétique ne fait pas exception aux autres acides résiniques. La quantité d'iode fixée augmente avec le temps.

(25) *Thèse*, Bordeaux, 1928.

(26) Johannson : *Moniteur Scientifique*, 1^{er} avril 1921 et 1^{er} mai 1931.

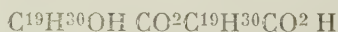
Temps	Quantité d'iode fixée pour 1 molécule d'acide pyroabiétique
15 heures	124 gr. 4
42 —	141 gr. 6
8 jours	173 gr. 6
15 —	270 gr. 5
30 —	291 gr.
45 —	295 gr. 3

SULFONATION DE L'ACIDE PYROABIÉTIQUE

Jusqu'à présent, l'étude de l'action de l'acide sulfurique sur les acides résiniques n'avait pas donné de résultats bien intéressants, à part l'action isomérisante sur les acides térébenthiques, propriété qu'il partage avec tous les acides forts.

Avec un acide abiétique obtenu par entraînement à la vapeur d'eau de la colophane américaine, Johansson obtenait des acides non cristallisés constitués par un mélange d'acide sulfoné. Il traitait cet acide abiétique par un mélange d'acide sulfurique concentré et d'oléum; il laissait en repos pendant deux jours, puis portait la masse à 100° et précipitait le tout par le carbonate de baryum.

Grum et Winkler (27) font réagir l'acide sulfurique concentré sur de la résine en milieu benzénique; le produit amorphe qu'ils obtiennent ainsi serait l'estolide :



Nous avons pu sulfoner l'acide pyroabiétique d'une façon extrêmement simple. Après quelques tâtonnements, voici le procédé qui nous a donné le

(27) *Chimie Ind.*, t. 2, p. 1388, 1919.

meilleur rendement (couramment 25 %) : nous projetons l'acide pyroabiétique soigneusement pulvérisé dans un ballon muni d'un agitateur mécanique, bien réfrigéré par un mélange glace et sel, et contenant l'acide sulfurique à 66° Baumé.

Pour 100 g. d'acide pyroabiétique, nous employons 500 cm³ d'acide sulfurique, l'acide pyroabiétique est ajouté rapidement et la masse est vigoureusement agitée.

Au bout de trois quarts d'heure environ, tout est dissous, le liquide a pris une teinte brun clair. On verse à ce moment dans un mélange d'eau et de glace pilée. Il se produit une abondante précipitation de produits résineux.

Cette masse est essorée et lavée avec le minimum d'eau froide, de façon à enlever le plus possible l'acide sulfurique restant dans le gâteau ainsi obtenu. Le filtrat doit être parfaitement incolore, et le lavage doit être arrêté lorsque le liquide de lavage se trouble en se mélangeant aux eaux mères.

La masse résineuse retirée de l'essoreuse est rapidement traitée à trois reprises par de l'eau bouillante; on extrait ainsi tous les produits solides solubles. Le résidu de l'opération est constitué par une résine cassante, non acide, contenant du soufre, dont, par la suite, nous n'avons pu retirer de produits cristallisés.

Le liquide résultant de l'extraction à l'eau bouillante est abandonné au refroidissement. Il précipite alors presque intégralement un produit cristallisé, qui est à son tour essoré et purifié par une recristallisation dans l'acide acétique. Les cristaux sont en fines aiguilles soyeuses, se feutrant sur l'essoreuse. Ils se décomposent à 213°-214° et ont comme pouvoir rotatoire dans l'acide acétique à une concentration de 2,5 % :

$$[\alpha]_j = + 81,7 \text{ et } [\alpha]_v = + 94,0$$

Le produit est excessivement peu soluble dans l'éther, insoluble dans CCl_4 et CHCl_3 , soluble dans l'alcool d'où il ne peut cristalliser que par évaporation du solvant; très soluble dans l'eau à chaud, il l'est peu à froid, et il précipite intégralement de ses solutions aqueuses, si on les acidifie par un acide minéral comme les acides :



C'est ce qui explique la possibilité d'extraire complètement ce corps par l'eau bouillante sans perte bien sensibles, l'acidité due à l'acide sulfurique restant est suffisante pour en provoquer la précipitation complète. De plus, il s'oxyde avec le permanganate, ce qui semble indiquer une non saturation de sa molécule.

C'est un diacide qui donne fortement la réaction du soufre au nitro-prussiate (28). La substance est décomposée en la chauffant dans un tube à essai avec du Na, il se forme ainsi du Na_2S donnant avec une liqueur de nitro-prussiate de Na une coloration violette persistante, 0 gr. 500 d'acide sulfonique sont neutralisés par 26 cm^3 9 de $\text{KOH N}/10$, d'où un poids moléculaire de 371,7. Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{30}\text{O}^5\text{S}$: P. M.: 382.

Dosage du soufre : pour 0 gr. 498 d'acide sulfonique, 0 gr. 295 de SO^4Ba .

Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{30}\text{O}^5\text{S}$, S = 8,34 %.

Trouvé : S = 8,13 %.

Nous avons utilisé pour le dosage du soufre la méthode indiquée par M. Berthelot et préconisée par W. Hemfel (29).

(28) Weill : 1^{re} partie.

(29) : *Die elementaranalyse unter Druck in der Autoklave*, B. 30, 202, 1897.

Cette méthode consiste à brûler dans une bombe la substance à analyser. On dose ensuite l'acide sulfurique formé.

Sel alcalin de l'acide pyroabiétique monosulfonique.

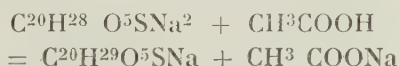
Par neutralisation complète de l'acide, on obtient un sel neutre mais qui ne cristallise qu'après évaporation presque complète du liquide. Les sels acides, par contre, cristallisent d'une façon remarquable dans tous les solvants aqueux.

On peut les préparer de deux façons différentes: la première est représentée par l'équation suivante :



En solution dans l'eau avec un poids connu du sel neutre on ajoute une quantité correspondante d'acide libre.

La deuxième façon est représentée par l'équation:



Il suffit de dissoudre le sel neutre dans l'acide acétique.

Dans les deux cas, on aboutit à un sel acide cristallisé en fines aiguilles :

Dosages du Na :

Na calculé : 5,69 % pour $\text{C}^{20}\text{H}^{30}\text{O}^5\text{S}$.

SO^4Na^2 : 0 gr. 0885 pour 0 gr. 502 de sel.

Na trouvé : 5,71 %.

ESSAIS DE SULFONATIONS PLUS PROFONDES

En faisant varier la proportion de SO^3 , en ajoutant de l'oléum dans l'acide sulfurique, en traitant

directement l'acide pyroabiétique dans des solvants inertes comme CCl_4 par SO_4H^2 et l'oléum, nous n'avons pu arriver à obtenir des produits cristallisés; il se dégage du gaz sulfureux, il se forme une matière verte fluorescente.

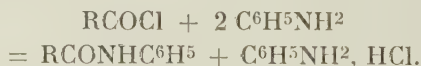
La résine obtenue par précipitation à l'eau montre que l'oxydation est allée très loin, car l'on perçoit d'une façon très nette l'odeur d'acides gras inférieurs.

Un essai de sulfonation de l'acide pyroabiétique monosulfonique nous a conduit à un résultat identique aux précédents.

PROPRIETES DE LA FONCTION ACIDE

Comme tous les acides, l'acide pyroabiétique réagit sur PCl_5 , en donnant un chlorure d'acide. Lorsqu'on mélange à l'état sec ces deux corps, la masse se liquéfie peu à peu en prenant une teinte violacée et en dégageant des torrents d' HCl ; par distillation dans un vide de 16 mm. à une température de 70° passe l'oxychlorure de phosphore formé.

En traitant le contenu du ballon par de l'aniline fraîchement distillée et en quantité calculée, il se fait une réaction très vive, suivant le schéma bien connu.



Quand la réaction est terminée, par extraction à l'éther de pétrole chaud, on dissout l'anilide formé, on élimine aussi le chlorhydrate d'aniline. L'éther de pétrole évaporé laisse l'anilide souillée de produit de décomposition; après quelques recristallisations dans l'alcool, on aboutit à un produit blanc, cristallisé en aiguilles prismatiques, assez peu solu-

ble dans l'alcool, fondant à 148°. L'analyse a été faite selon la méthode de Kjehtdal.

Dosage d'azote :

Trouvé : pour 0 gr. 985, 23 cm³ 5 de SO⁴H² N₁₀
soit 3,55 % de N.

Calculé : pour C¹⁹H²⁹CONHC⁶H⁵, N = 3,69 %.

Etude de quelques sels minéraux.

Comme tous les acides résiniques, l'acide pyroabiétique est un monoacide; par conséquent, vis-à-vis d'un métal M, de valence *n*, il doit donner un sel de formule (C²⁰H²⁹O²)ⁿM : c'est ce que nous avons vérifié par l'étude de quelques-uns de ces sels.

Les sels alcalins de l'acide pyroabiétique, préparé dans un solvant anhydre donnent un produit d'aspect gélatineux, mais biréfringent.

Le sel d'ammonium préparé par barbotage de NH³ gazeux et sec dans une solution d'acide pyroabiétique dans la benzine anhydre présente les mêmes propriétés. Exposé à l'air, il perd très rapidement son ammonium et il reste l'acide pyroabiétique.

La préparation des sels métalliques a été faite par double décomposition du savon de soude avec le sel minéral correspondant; la double décomposition se faisant en présence d'éther qui rassemble les pyroabiétates, et de glycérine qui empêche l'hydrolyse. La couche éthérée est lavée à l'eau, filtrée et évaporée; on obtient ainsi des sels microcristallins qui, s'ils sont dissous dans le solvant convenable, peuvent très bien cristalliser, notamment le sel de nickel.

Le sel a été analysé par calcination dans un creu-

set de porcelaine et le dosage du métal fait par l'intermédiaire de l'oxyde.

La calcination doit être menée avec le plus grand soin. Il est en effet extrêmement facile de perdre par projection une certaine partie du produit que l'on analyse. De plus, comme la molécule organique est extrêmement grosse par rapport au reste minéral, une faible erreur sur le poids de l'oxyde conduit à des différences considérables dans le calcul des teneurs en métal du sel pyroabietique étudié.

PYROABIETATE DE NICKEL

Préparé par double décomposition du savon de soude avec le sulfate de nickel. C'est un sel qui cristallise dans le benzène; vert pâle à l'état pulvérisé, vert foncé à l'état de cristaux plus gros.

Trouvé : Ni = 8,81 % — pesé à l'état de NiO.

Calculé pour $(C^{20}H^{29}O^2)^2Ni$, Ni = 8,97 %.

Il est soluble dans le benzène et dans l'éther, mais extrêmement peu dans l'alcool et l'acétone.

PYROABIETATE DE COBALT

Préparé avec le chlorure cobaltique; c'est un sel mauve à l'état sec, microcristallin. Il est peu soluble dans l'alcool éthylique et dans l'acétone et très soluble dans le benzène et l'éther.

Trouvé : Co = 9,05 % à l'état de CoO.

Calculé pour $(C^{20}H^{29}O^2)^2Co$: 8,93 %.

PYROABIETATE DE CUIVRE

Préparé avec du sulfate de cuivre. Sel microcristallin vert foncé, très soluble dans le benzène, l'éther

et l'acétone; très peu soluble dans l'alcool éthylique.

Trouvé : $\text{Cu} = 9,45 \%$ à l'état de CuO .

Calculé pour $(\text{C}^{20}\text{H}^{29}\text{O}^2)_2\text{Cu}$: $9,55 \%$.

PYROABIETATE DE MANGANESE

Préparé avec le chlorure manganique. Sel microcristallin d'une couleur brune, très soluble dans l'éther et le benzène, peu soluble dans l'acétone et dans l'alcool éthylique.

Trouvé pour Mn, pesé à l'état d'oxyde salin :

$\text{Mn} = 8,34 \%$.

Calculé pour $(\text{C}^{20}\text{H}^{29}\text{O}^2)_2\text{Mn}$: $8,34 \%$.

PYROABIETATE DE FER

Préparé à partir du chlorure ferrique. Sel microcristallin, d'un jaune pâle, peu soluble dans l'alcool et l'acétone, très soluble dans le benzène et l'éther.

Trouvé (pesé à l'état de Fe^2O^3) : $\text{Fe} = 5,73 \%$.

Calculé pour $(\text{C}^{20}\text{H}^{29}\text{O}^2)_3\text{Fe}$: $5,83 \%$.

PYROABIETATE DE BARYUM

Préparé avec du chlorure de baryum. Sel cristallin peu soluble dans l'alcool éthylique, dans le benzène et dans l'acétone, soluble dans l'éther.

Trouvé (pesé à l'état de sulfate) : $\text{Ba} = 18,43 \%$.

Calculé pour $(\text{C}^{20}\text{H}^{29}\text{O}^2)_2\text{Ba}$: $18,60 \%$.

Les résultats concernant la solubilité peuvent être rassemblés dans le tableau suivant, en représentant une grande solubilité par S, une faible par s; la lettre I représentant l'insolubilité totale.

En résumé, il se trouve vérifié que la formule de

	Alcool éthyl que	Benzène	Ether	Acétone	Eau
Pyroabiétate : Ni	s.	<u>S.</u>	<u>S.</u>	s.	I.
— Cu	s.	<u>S.</u>	<u>S.</u>	<u>S.</u>	I.
— Co	s.	<u>S.</u>	<u>S.</u>	s.	I.
— Mn	s.	<u>S.</u>	<u>S.</u>	s.	I.
— Fe	s.	<u>S.</u>	<u>S.</u>	s.	I.
— Ba	s	s.	<u>S.</u>	s.	I.

S. grande solubilité.
 s. faible solubilité.
 I insolubilité totale

l'acide pyroabiétique est bien : $C^{20}H^{30}O^2$, et que l'acide pyroabiétique donne des sels normaux dans lesquels prédomine la propriété de l'anion quant à leur solubilité dans les solvants organiques.

PROPRIETE DU NOYAU

Afin de vérifier si l'acide pyroabiétique possédait le même noyau que l'acide abiétique, nous l'avons déshydrogéné par le soufre. Pour cela, nous avons suivi la méthode préconisée par M. Li-Man-Cheung (30).

100 grammes d'acide pyroabiétique ont été traités par 32 grammes de soufre. On ajoute lentement le soufre dans l'acide pyroabiétique fondu vers

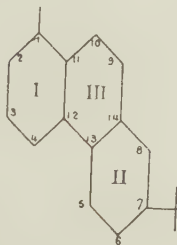
(30) *Thèse* Ingénieur-Docteur, Bordeaux, 1928.

200°. On élève graduellement la température jusqu'à 250°, et l'on chauffe jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse. Puis, on ajoute à la masse ainsi obtenue, 20 gr. de poudre de fer, et on distille dans un vide de 60 mm. Il passe un produit légèrement jaunâtre qui se solidifie par refroidissement en une masse cristalline. Cette masse, recristallisée dans l'alcool, donne 31 gr. 5 d'un produit blanc nacré fondant à 98°-99° qui est du rétène.

Le rendement en rétène est donc de 43,5 % de la théorie.

Nous avons préparé à partir de ce corps, par oxydation chromique dans l'acide acétique, un corps cristallisant en belles lamelles rouges, dont le point de fusion était, après recristallisation, de 197°-198°.

Nous pensons avoir caractérisé ainsi le rétène quinone et par suite avoir définitivement identifié le carbure obtenu avec le rétène. Mais, alors que les auteurs signalent pour l'acide abiétique un rendement en rétène obtenu par déshydrogénation par le soufre de l'ordre de 10 %, nous trouvons un rendement voisin de 50 %. Il semble donc, d'après ceci, que la constitution de l'acide pyroabiétique est plus proche de la constitution du rétène que celle de l'acide abiétique.



Comme l'acide abiétique, l'acide pyroabiétique dérive donc du rétène, et comme nous n'avons aucune raison de supposer qu'entre l'acide abiétique

et l'acide pyroabiétique il existe une différence de structure du squelette, nous sommes en droits de penser qu'il est aussi un acide méthylhydrorétène carbonique.

De tous les résultats connus jusqu'à ce jour, il découle que (à part l'acide α pimarique), tous les acides résiniques ne diffèrent les uns des autres que par la position des doubles liaisons, ou bien jouissent d'une isomérisie d'ordre purement stéréochimique.

Les études entreprises jusqu'alors par M. Ruzicka et ses élèves avaient eu pour but de déterminer la position du groupe COOH . Le groupe carboxylique est transformé en groupe méthyle et on obtient ainsi une méthylabiétine qui, déshydrogénée à son tour donne un méthylrétène $\text{CH}^3\text{C}^{18}\text{H}^{18}$, ce méthylrétène pouvant donner une quinone par oxydation chromique.

Ces deux faits permettent d'affirmer :

1° Que le groupe carboxylique ne se trouve point sur les carbones 9 et 10;

2° Qu'étant donné la stabilité du groupe méthyle occupant la position de ce même groupe carboxylique dans la molécule d'acide abiétique vis-à-vis du soufre, on a le droit de penser que ce groupe est fixé à un carbone secondaire et non à un carbone tertiaire, comme certains auteurs avaient pensé pouvoir l'affirmer en basant leur opinion sur la difficile éthérification de l'acide abiétique, alors que le CH^3 éliminé dans les deux cas est certainement fixé à un carbone tertiaire.

Enfin, l'obtention d'acide trimellitique par oxydation nitrique ne peut s'expliquer que si l'on place le groupe carboxylique sur le noyau I.

M. Ruzicka ayant, en outre, essayé de préciser ce que dans la littérature on appelle « un composé

terpénique » (31), met en évidence le fait que les carbures monoterpéniques, les carbures sesquiterpéniques peuvent être considérés d'une façon très

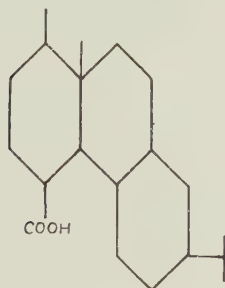


Figure A

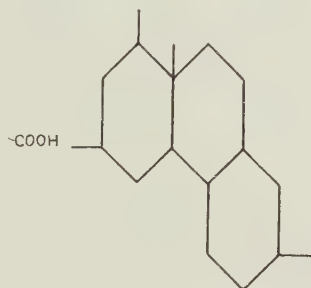


Figure B

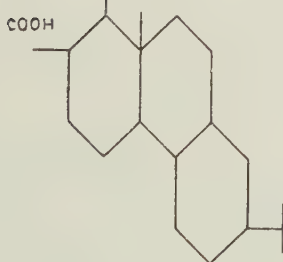


Figure C

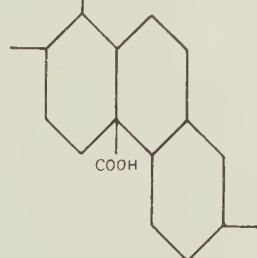


Figure D

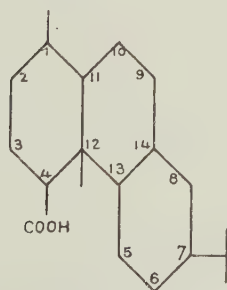


Figure E

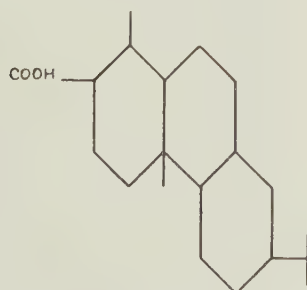
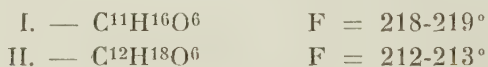


Figure F

(31) Ruzicka : *Congrès du pin et du vin*, Bordeaux 1928, B.I.P., 15 avril 1929, p. 116.

générale comme formé par l'arrangement de squelettes de l'isopentane. Il généralisa ce raisonnement et admit qu'entre deux formules représentant l'acide abiétique, la meilleure était celle qui comportait une structure dérivant de l'arrangement de squelette de l'isopentane (en donnant aux acides abiétiques la structure réténique), ce qui restreignait les formules possibles aux précédentes.

Dès 1925, MM. Ruzicka, Meyer et Pfeiffer (32), par oxydation au permanganate de potasse des acides abiétiques, obtenaient deux acides tricarboniques :



acides retrouvés dans l'oxydation nitrique d'un acide abiétique par Paul Lévy (33).

Ces deux acides tricarboniques ne peuvent donc avoir pour formules que celles dérivant des schémas précédents, et qui sont données page suivante.

Reprenant ces travaux, MM. Ruzicka et ses élèves ont pu préciser la formule des acides trouvés au cours de ces oxydations. Ces auteurs réalisaient leur séparation en utilisant les constatations suivantes :

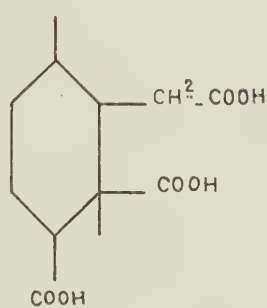
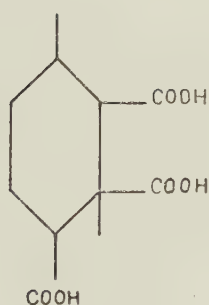
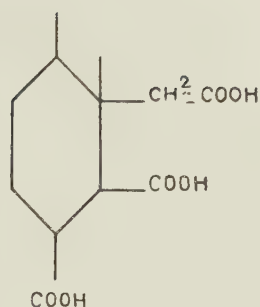
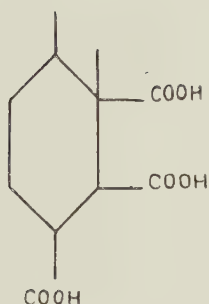
1° Ces acides sont différemment éthérisés par l'acide sulfurique méthyl alcoolique à 5 %;

2° Leurs éthers méthyliques sont différemment saponifiés par les alcalis.

L'acide I, par l'éthérification, donne un éther diméthylique extractible par une liqueur alcaline (F = 119°-120°), et par saponification, de l'éther

(32) *Helv. Chim. actes*, 18 (637-50), 1925.

(33) *Ber.* 62 B, 1497;2504 (1925).



Acides type I

Acides type II

triméthylrique, un éther monométhylrique (F=188-190), seul soluble dans l'éther.

L'acide II donne, par éthérification, un éther triméthylrique (F.=133°-134°), et par saponification de l'éther il redonne l'acide dont on est parti.

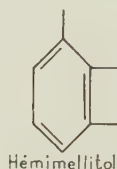
Ces acides sont, en premier lieu, déshydrogénés par le sélénium.

L'acide I donne le métaxylène



caractérisé par son oxydation en acide isophtalique, dont l'éther diméthylque fond entre 67°-68°.

L'acide II donne l'hémimellitol



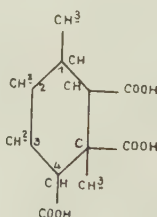
caractérisé par un éther triméthylque. F = 101°.

Ces deux acides, traités par CH_3COCl , donnent :

L'acide I : 2 anhydrides de formule brute $\text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{O}^5$ l'un fond à 100°, l'autre à 218°-219°.

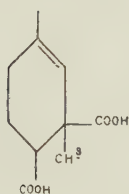
L'acide II : Un anhydride $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}^5$ fondant à 182°-183°.

La formule de l'acide I devra donc être la suivante :



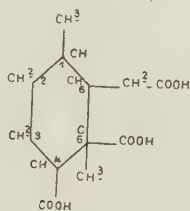
En effet, la formation de métaxylène par déshydrogénation sur le sélénium s'explique très bien ainsi.

L'éther monométhylque de I donne, en outre, chauffé avec HCl , en solution méthylalcoolique, un éther diméthylque F. = 119°-120, qui, électrolysé, donne par perte de CO_2 l'acide suivant :



La formule de l'acide II est, elle aussi, déterminée par la déshydrogénation en hémimellitol.

Elle doit être la suivante :



Il faut donc choisir pour structure des acides abiétiques celle représentée par la fig. E.

Nous allons maintenant étudier dans la troisième partie de ce travail l'acide découvert par Fonrobert dans la pyrogénéation de la colophane française.

CHAPITRE III

PYROGENATION DE LA COLOPHANE FRANÇAISE

Après que les travaux de MM. Dupont, Rouin et Dubourg furent publiés, MM. Fonrobert et A. Greth (34) firent la même étude sur la colophane pin maritime.

Ces auteurs pyrogénèrent pendant 168 heures, à 250°, de la colophane française qui, distillée sous vide donnait, avec les rendements habituels, un acide qui, recristallisé plusieurs fois dans l'acétone, possédait un point de fusion de 172°-178°, qui montait avec les cristallisations successives, et, avec un produit fondant à 189°, ils ont trouvé un pouvoir rotatoire négatif de $[\alpha]_D = -8,4$. Répétant les cristallisations dans l'alcool, ils arrivèrent à un acide de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -15^\circ$ et dont le point de fusion se stabiliserait à 194°.

Ils conclurent, en conséquence, à l'existence d'un acide pyroabiétique gauche.

Mais, comme nous l'avons vu, la gemme de pin maritime contient 4 acides. Il se pourrait que cet acide lévopyroabiétique provienne de la pyrogénéation d'un de ces acides primaires.

On peut supposer que les acides conduisant à

(34) B. I. P., août 1929.

l'acide abiétique par isomérisation chlorhydrique ne donnent par pyrogénéation que de l'acide α pyroabiétique.

Il ne restait donc que l'acide α pimarique pour pouvoir donner l'acide de Fonrobert et A. Greth.

C'est le problème que nous allons essayer d'éclaircir dans le reste de ce travail.

Nous avons d'abord essayé de vérifier les données de Fonrobert et A. Greth.

Nous avons pris un kilogr. de colophane que nous avons pyrogénée dans un erlenmeyer de 1 l. 5 à 230° pendant une centaine d'heures, la masse pyrogénée a été distillée et la partie solide obtenue a été directement mise à cristalliser dans l'alcool. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant, les pouvoirs rotatoires étant donnés d'après les raies jaunes et vertes du mercure.

	α_j	Point de fusion
1 ^{re} cristallisation.	— 5°	170°-175°
2 ^e —	— 15°	175°-180°
3 ^e —	— 17°,6	181°-186°
4 ^e —	— 25°,4	185°-187°
5 ^e —	— 25°	185°-187°

On arrivait ainsi directement et très rapidement à un acide beaucoup moins soluble que l'acide pyroabiétique de MM. Dupont et Rouin, et dont l'allure générale des propriétés physiques est, en gros, celle donnée par MM. Fonrobert et Greth.

Nous voyons que les pouvoirs rotatoires se stabilisent à $[\alpha]_j = -25^\circ$, résultat qui est sensiblement plus élevé que celui obtenu par MM. Fonrobert, qui était de $[\alpha]_D = -14^\circ 3$ et cela même en te-

nant compte de la différence des longueurs d'ondes.

De plus, les points de fusion, pour un pouvoir rotatoire plus élevé sont loin de présenter la même netteté, ni surtout la même élévation.

Nous avons pu, d'autre part, mesurer quelques angles de ces cristaux. Les valeurs données sont relatives aux angles des normales aux faces. Ce sont des cristaux prismatiques, à base hexagonale, présentant la forme suivante : fig. 4.

Faces	Angles
	46°38
h m	46°48
m m	86°28
	48°57
	46°10
	85°30
e h	67°13

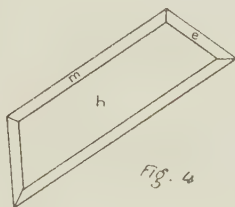


Fig. 4

Avec les angles tels que $hm = 46^\circ 48$, $eh = 67^\circ 13$, $mm = 86^\circ 2$, nous retrouvons donc les angles qui se rencontrent en général dans les acides résiniques et, en particulier, dans l'acide pyroabétique, sauf dans les cristaux d'acide dextro pimérique (fig. 5), qui ont pour valeur (35) :

Faces	Angles
e ¹ e ¹	56°
h ¹ h ^{1/2}	39°3/4
m h ¹	35°12
a ¹ h ¹	71°
e ¹ m	59°11

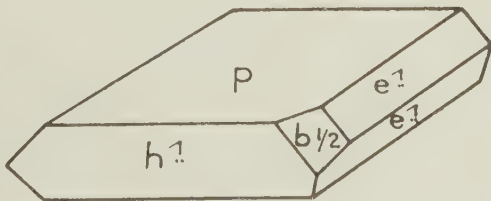


Fig. 5

(35) Conférence sur les résines de conifères : Bull. Soc. Chim., 1923, p. 31.

Nous sommes donc en présence d'un acide isomorphe de l'acide pyroabiétique.

L'existence d'un acide pyroabiétique lévogyre, à point de fusion élevé, est ainsi mise hors de doute.

Nous avons vu précédemment que cet acide pouvait provenir de l'isomérisation d'un des acides primaires contenus dans la gemme de pin maritime. Et nous avons vu, en outre, qu'il était permis de penser que l'acide α pimarique pouvait nous conduire à l'acide lévopyroabiétique de Fonrobert.

En vue d'étudier ce problème, nous avons essayé de préparer des acides primaires pour faire l'étude de leur isomérisation par la chaleur.

PREPARATION DES ACIDES PIMARIQUES

Nous avons, dans le but de séparer les acides pimariques, traité de la gemme de pin maritime suivant la méthode décrite par M. Dupont (23) : à 5 kilogr. de galipot landais, obtenu par pression à la presse hydraulique de la gemme landaise, dissous dans 8 litres d'alcool, nous ajoutons 10 % d'eau, et nous obtenons 3 kil. 300 d'acides primaires qui, redissous dans 3 litres d'alcool, sont abandonnés à la cristallisation. L'opération est répétée 4 fois. Nous obtenons ainsi 1 kil. 500 d'acides primaires, que nous traitons par 600 cm³ de soude des savonniers et 5 litres d'eau. Les pimarates peu solubles se précipitent, chargés d'ailleurs de sapinates; cristallisés dans l'eau quatre fois de suite, ils sont soigneusement essorés et séchés à chaque fois sur du papier buvard.

On obtient ainsi 375 grammes de pimarates.

(36) Les constituants cristallisés de la gemme de pin maritime. Les acides pimariques. B.S.C., t. 29, p. 718, 1921.

Ces savons sont déplacés par l'acide acétique, extrait à l'éther; la solution étherée est lavée à l'eau puis avec une solution de bicarbonate de soude. La solution étherée est évaporée et les acides résiniques sont retirés de l'alcool.

Les cristaux obtenus ont comme pouvoir rotatoire :

$$\alpha_j = 68^{\circ}4$$

$$\alpha_v = 75^{\circ}2$$

Nous avons affaire à un mélange sensiblement plus riche en acide α pimarique que ceux obtenus par M. Dupont dans ses travaux.

En appliquant la loi de Biot, nous pouvons poser l'équation suivante, en prenant comme pouvoir rotatoire dans l'alcool, pour l'acide α pimarique $\alpha_j = +63^{\circ}5$ et pour l'acide β pimarique $\alpha_j = -282^{\circ}4$:

— $x (282^{\circ}4) + (1-x) 63^{\circ}5 = -64$, ce qui donne 67 % d'acide α pimarique et 37 % d'acide β pimarique. Les cristallisations ont été continuées dans l'alcool, puis dans l'acide acétique, comme il est indiqué dans le tableau suivant :

	α_j	α_v	Solvant	
A _I	— 16°4	— 20°6	alcool	
A _{II}	+ 56°8	+ 66°6	acide acétique	pouvoir rotatoire en solution chloroformique à 5 %
A _{III}	+ 71°8	+ 81°2		
A _{IIII}	+ 76°0	+ 93°4		

Finalement, on obtient 80 gr. d'un acide de pouvoir rotatoire :

$$\alpha_j = 76^{\circ}0$$

$$\alpha_v = 93^{\circ}4$$

dans le chloroforme en solution à 5 %, et de point de fusion 210°-212° (soit un rendement de 1,6 %) qui est l'acide pimarique. Les queues de

cristallisation dans l'alcool ayant un pouvoir rotatoire supérieur à $[\alpha]_D = -175^\circ$, sont recristallisées dans l'acétone; après quelques opérations, nous obtenons 7 grammes d'un acide :

$$\alpha_D = -259^\circ$$

$$\alpha_D = -299^\circ$$

qui est donc très riche en acide β pimarique.

PYROGENATION DE L'ACIDE α PIMARIQUE

Lors d'un essai fait en chauffant 10 gr. d'acide pimarique à 230° pendant 100 heures, nous n'avons obtenu qu'un acide très fortement dextrogyre et dont le point de fusion montait rapidement avec les cristallisations.

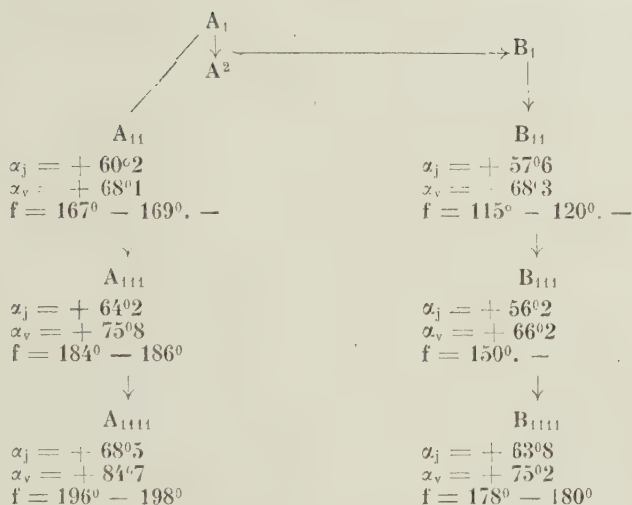
Afin de nous assurer qu'une action plus prolongée de la chaleur n'aurait point une action plus nette, nous avons recommencé cet essai avec 20 grammes d'acide pimarique en chauffant à 230° pendant 250 heures.

Après avoir distillé dans le vide et mis à cristalliser dans l'alcool à 95° , nous obtenons ainsi le fractionnement donné page suivante, à partir de 15 grammes de produits distillés.

De l'examen de ce tableau nous pouvons conclure d'une façon certaine que les acides négatifs trouvés dans la pyrogénéation de la colophane française, ne proviennent point de l'isomérisation de l'acide pimarique.

Il semble, de plus, que l'acide α pimarique n'est pas fortement touché par une action prolongée de la chaleur, qu'il est simplement souillé.

En effet, les pouvoirs rotatoires des fractions de tête montent très vite, ainsi que leur point de fusion; de plus, leur solubilité dans l'alcool diminue



d'une façon considérable, au fur et à mesure des cristallisations.

Par conséquent, il nous faut chercher ailleurs que dans la pyrogénéation de l'acide α pimarique, l'explication de la formation de l'acide β pyroabiétique.

Nous avons pour cela pyrogéné des acides primaires en notre possession, notamment un acide très riche en acide pimarique, et de l'acide alépique d'une gemme de pin d'Alep.

PYROGENATION DE L'ACIDE β PIMARIQUE

La faible quantité d'acide β pimarique en notre possession ne nous a point permis de faire une étude approfondie de sa pyrogénéation.

7 grammes d'acide β pimarique ont été chauffés à 230° pendant 96 heures dans un petit ballon de pyrex, puis distillés et les 5 grammes de distillat obtenu ont été cristallisés dans l'alcool. Les résul-

tats du fractionnement sont condensés dans le tableau suivant :

	α_i	α_v	Point de fusion
1 ^{re} cristallisation.	»	»	»
2 ^e — ..	»	»	»
3 ^e — ..	— 23°	— 27°6	155°-160°
4 ^e — ..	— 33°3	— 39°4	162°-164°
5 ^e — ..	— 38°3	— 44°3	160°-165°

Nous constatons dans ce résultat imprévu que l'acide β pimarique donne un acide à pouvoir rotatoire négatif, extrêmement impur d'ailleurs. Les formes cristallines de cet acide échappent à toute mesure; les cristaux sont extrêmement enchevêtrés et affectent des formes lancéolées avec des faces et des arêtes très courbes.

Cependant, cet acide ne semble pas pouvoir être identifiable avec l'acide de Fonrobert qui, lui, a des formes cristallines beaucoup plus nettes, et un point de fusion beaucoup plus élevé.

PYROGENATION DE L'ACIDE ALEPIQUE

Nous allons étudier maintenant un autre acide primaire retiré de la gemme de pin d'Alep — qui est la plus simple de toutes puisqu'elle n'est constituée que d'acide alépique — et son produit d'isomérisation immédiat l'acide alépiabétique.

Nous avons pris une gemme dont nous avons vérifié l'origine par l'essence que nous en avons retiré.

En effet, cette essence avait un pouvoir rotatoire de :

$$\alpha_j = + 44,10$$

$$\alpha_v = + 48,10$$

pouvoir rotatoire conforme aux constantes optiques données pour l'essence du pin d'Alep. Par pression, nous avons retiré de cette gemme un galipot qui, mis à cristalliser dans l'alcool en prenant les précautions d'usage pour éviter les isomérisations, nous a donné le mélange d'acide alépique et alépabiétique étudié par M. Dupont (37).

50 grammes de cet acide alépique ont été mis à chauffer dans un ballon de pyrex pendant 96 heures; la masse distillée a été traitée en vue d'extraire les huiles de résine. L'acide régénéré a été fractionné dans l'alcool.

Les constantes physiques des trois fractions obtenues sont identiques entre elles, comme le fait ressortir le tableau ci-dessous et montrent que nous avons obtenu un acide pyroabiétique.

$\begin{array}{c} \text{A} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{A}_1 \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{A}_{21} \\ \alpha_j = + 62^{\circ}5 \\ \alpha_v = + 70^{\circ}3 \\ f = 172^{\circ} - 173^{\circ} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{A}_{11} \\ \alpha_j = + 62^{\circ}4 \\ \alpha_v = + 70^{\circ}7 \\ f = 172^{\circ} - 173^{\circ} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{A}_{121} \\ \alpha_j = + 63^{\circ} \\ \alpha_v = + 70^{\circ}2 \\ f = 172^{\circ} - 173^{\circ} \end{array}$

Ces résultats nous permettent de conclure que l'acide primaire de la gemme d'Alep conduit, comme la colophane d'Alep, à l'acide de MM. Dupont, Rouin et Dubourg, et qu'on n'y trouve point trace d'acide pyroabiétique levogyre.

PYROGENATION DE L'ACIDE ABIETIQUE DE LA COLOPHANE FRANÇAISE

Voulant pyrogéniser un mélange simple, et pensant trouver d'une façon plus nette les mêmes faits que ceux rencontrés dans l'étude de la pyrogéna-

(37) Sur les constituants de la gemme de pin d'Alep. B. S. C., t. 35, p. 875.

tion de la colophane du pin maritime, nous avons préparé, suivant les procédés indiqués par M. Dupont (38) de l'acide abiétique à partir de la colophane française.

600 grammes de cette colophane dissous dans 1250 cm³ d'alcool à 95° ont été isomérisés à l'ébullition pendant un quart d'heure par 10 cm³ d'HCl concentré.

Au bout de ce temps, l'acide chlorhydrique fut neutralisé exactement par la soude. Pour que la neutralisation soit suffisante, le quart de la soude nécessaire pour neutraliser l'acide abiétique contenu dans la solution fut ajouté. Par refroidissement, il s'est produit un abondant précipité d'abiétate acide de soude qui a été soigneusement essoré et lavé à l'alcool sur l'essoreuse.

Cet abiétate est repris par l'acide acétique; on obtient ainsi un acide abiétique qui est recristallisé dans l'alcool jusqu'à pouvoir rotatoire constant.

Ainsi qu'il ressort du tableau ci-dessous, nous arrivons ainsi à 70 grammes d'acide abiétique ayant comme pouvoir rotatoire :

$$\alpha_j = -100^{\circ}2$$

$$\alpha_v = -115^{\circ}3$$

et dont le point de fusion est... $f = 171^{\circ}-172^{\circ}$.

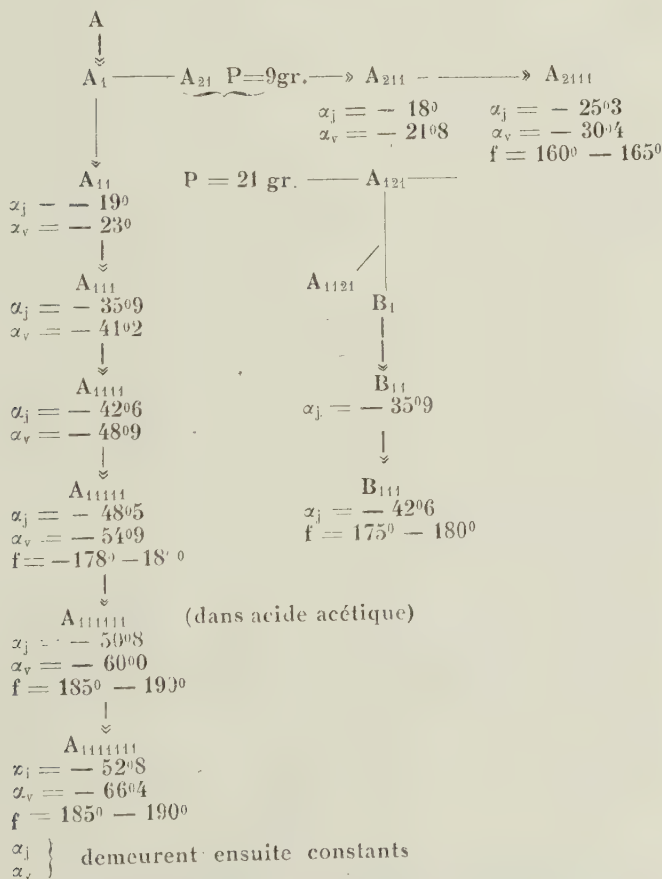
	α_j	α_v
1 ^{re} cristallisation..	- 94°1	- 110°7
2 ^e —	- 97°7	112°2
3 ^e —	- 100°	- 116°0
4 ^e —	- 100°2	- 115°3

40 grammes de cet acide sont mis à pyrogénér

(38) *Conférence*, 1924, B.S.C., par M. Dupont sur les résines de conifères.

pendant 96 heures à 230°, dans un ballon de pyrex;
distillés, ils ont donné 35 grammes d'une colophane
à peu près incolore et parfaitement transparente.

Nous avons fractionné dans l'alcool; les résultats
obtenus sont les suivants :



Nous voyons donc, que l'acide abiétique de la
colophane française conduit à un acide pyrogéné
complètement différent, de l'acide pyroabiétique de
MM. Dupont, Rouin et Dubourg, tant par son pou-

voir rotatoire lévogyre que par son point de fusion beaucoup plus élevé et sa solubilité beaucoup plus faible dans les solvants organiques.

Notons qu'il ne diffère de l'acide de Fonrobert et A. Greth que par son pouvoir rotatoire lévogyre plus élevé et par le facies de ses cristaux dont nous avons mesuré les angles.

Nous appellerons cet acide l'acide β pyroabiétique, par rapport à l'acide pyroabiétique dextrogyre que nous appellerons acide α pyroabiétique. Signalons enfin la ressemblance de cet acide avec un des acides colophaniques de Klason et Köhler (39) dont ils donnent les constantes physiques suivantes :

$[\alpha]_D$ variant de -50° à -60°
point de fusion : 196° - 198°

Si nous admettons que l'acide β pyroabiétique défini plus haut est à peu près pur, nous pouvons attribuer d'une façon très grossière à l'acide pyrogéné issu de l'acide abiétique de la colophane française, la composition suivante :

50 % d'acide lévogyre,
50 % d'acide dextogyre,

en admettant de plus que cet acide dextogyre est l'acide α pyroabiétique.

Forme des cristaux : (Voir Fig. 6 page suivante).

Faces	Angles
h m	47°
m m	86°
p m	$90^\circ 30'$

La mesure des angles des faces principales permet de conclure à l'isomorphisme de cet acide avec l'acide β pyroabiétique.

(39) M. P. Klason et John Köhler : *Moniteur Scientifique*, 1^{er} juillet 1907, t. XXI.

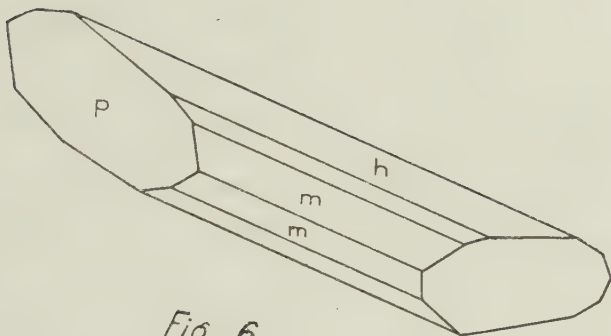
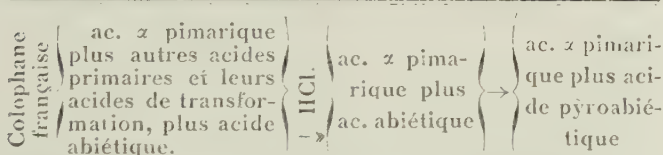
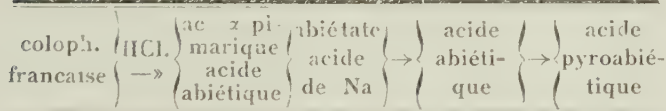


Fig. 6

Nous pouvons, en résumé, envisager que sous l'action de la chaleur, la colophane française va donner :



Tandis que dans le processus d'isomérisation étudié plus haut, nous avons le schéma suivant :



Nous avons voulu vérifier si l'acide de Fonrobert ne provenait point, par suite, du mélange dans des proportions convergables d'acide α pimari- et d'acide β pyroabiétique.

Nous avons donc fait le mélange en suivant la règle de Biot, de façon à obtenir un acide de pouvoir rotatoire.

$$\alpha = -25^{\circ}$$

Si nous faisons simplement cristalliser le mé-

lange dans l'alcool, les cristaux obtenus conservent le faciès cristallin de l'acide le plus abondant; l'acide β pyroabiétique. Pour obtenir un changement considérable, nous avons dû faire fondre les deux constituants et les garder pendant quelques instants au-dessus de leur point de fusion.

Par cristallisation, nous sommes alors tombés sur des cristaux dont le faciès était absolument identique à celui de l'acide obtenu par pyrogénéation de l'acide β pimarique. Ils présentaient eux aussi un aspect enchevêtré, des formes lancéolées des faces et arêtes courbes. De plus, le point de fusion était 160° - 165° , ce qui complète l'analogie avec l'acide pyro β pimarique qui fond dans le même intervalle de température.

Ceci explique l'existence de l'acide pyro β pimarique, mais point celle de l'acide de Fonrobert.

Malgré cela, nous pensons pouvoir identifier l'acide pyroabiétique de Fonrobert à celui de Klason et Köhler, et à celui obtenu dans la pyrogénéation de l'acide lévopimarique. Les résultats si variables constatés jusqu'ici doivent tenir exclusivement à l'impureté des acides préparés.

Nous nous trouvons donc en présence du fait suivant : deux acides abiétiques, extraits de deux colophanes différentes, mais ayant des propriétés physiques (point de fusion et pouvoirs rotatoires) presque identiques :

Acide abiétique de la colophane française :

$$\alpha_j = -100^{\circ}2$$

$$\alpha_v = -115^{\circ}3$$

$$\text{point de fusion} = 171^{\circ}\text{-}172^{\circ}.$$

Acide abiétique de la colophane d'Alep :

$$\alpha_j = -106^{\circ}$$

$$\alpha_v = -122^{\circ}7$$

$$\text{point de fusion} = 172^{\circ}\text{-}173^{\circ}$$

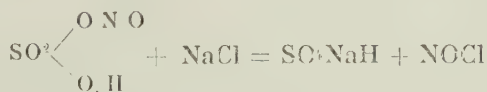
conduisent par pyrogénéation à deux acides différents.

Quoiqu'il soit difficile de penser que deux corps de propriétés physiques tellement peu divergentes présentent une différence de structure chimique, nous avons essayé de vérifier leur identité une fois de plus, en préparant des dérivés considérés comme caractéristiques dans la série terpénique, entre autre le nitrosochlorure.

NITROSOCHLORURE D'ACIDE ABIETIQUE

Déjà, il avait été préparé des nitrosochlorures d'acide abiétique, notamment par MM. Aschan, Fontel, Simola et Dubourg; le point de fusion indiqué était de 144°-145°.

Nous avons préparé le nitrosochlorure d'une façon un peu différente de celle employée par ces auteurs, en produisant du NOCl gazeux que nous faisons absorber par une solution benzénique refroidie avec de la glace et concentrée d'acide abiétique. Le chlorure de nitrosyle était préparé en suivant une méthode bien connue, par action de NaCl fondu et pulvérisé, sur le sulfate acide de nitrosyle (40).



Les bouchons étaient soigneusement paraffinés et tout le reste de l'appareil était en verre. Le sulfate acide de nitrosyle et le sel marin en quantité calculée, suivant la réaction citée plus haut, sont mélangés dans le ballon R; le ballon est chauffé

(40) Guichard : *Manipulation de chimie minérale*, p. 210.

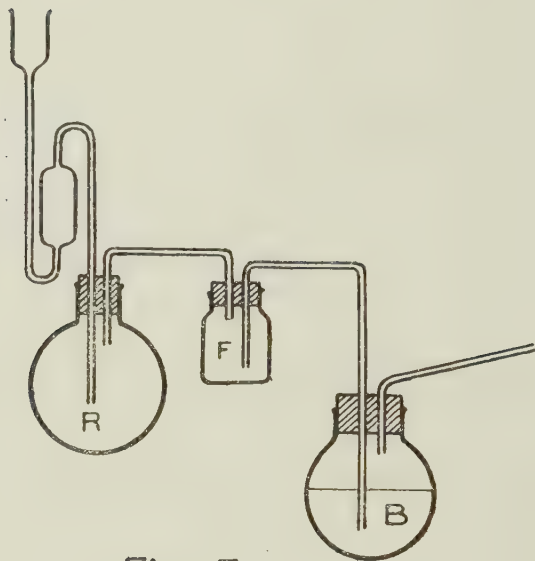


Fig. 7

doucement au bain-marie, les vapeurs de NOCl passent dans le flacon de sûreté F et viennent s'absorber complètement dans la solution benzénique contenue dans le flacon B .

Le ballon B est abandonné deux heures. Il se dépose une masse microcristalline. Cette masse essorée est lavée avec de la benzine propre, on obtient ainsi une poudre microcristalline, légèrement souillée, presque insoluble dans les solvants organiques. Nous avons pu cependant en faire recristalliser une faible partie dans l'éther de pétrole, en fines aiguilles soyeuses.

Nous avons préparé ainsi deux nitrosochlorures.

Avec l'acide abiétique d'Alep : un rendement brut de 25 % et avec l'acide abiétique de la colophane de Bordeaux, un rendement de 35 %.

Le point de fusion de ces deux nitrosochlorures

était de 148°, et leur mélange fondait ensuite au même point.

Dosage du chlore :

Calculé pour $C^{12}H^{30}O^2NOCl$, Cl.: 9,52 %

Trouvé pour le nitrosochlorure de l'ac.

abiétique de la colophane française.. Cl. : 9,3 %

ac. abiétique de la colophane d'Alep....Cl. : 9,4 %

Le dosage de Cl. était fait par la méthode à la chaux et l'ion Cl. par titrage en retour avec une liqueur de nitrate d'argent, et une liqueur de sulfocyanure.

Nous devons conclure à l'identité des deux nitrosochlorures.

PREPARATION DU NITROSITE

Nous avons aussi préparé les nitrosites de ces deux acides abiétiques. Nous avons utilisé pour cela le principe de la méthode de MM. Aschan (41), Lévy et Fontel :

A une solution concentrée de NO^2Na en quantité calculée, est ajoutée une solution benzénique d'acide abiétique, on verse ensuite goutte à goutte de l'acide chlorhydrique concentré. (Ainsi pour 20 grammes d'acide abiétique, nous avons employé 20 cm^3 d'HCl. concentré et 10 grammes de NO^2Na .)

Dans ces conditions, on constate qu'il se fixe deux groupements NO^2 sur la double liaison pour donner :



La couche benzénique devient bleue, puis vert

(41) Lévy et Fontel : *Berichte der chemischen Gesellschaft*, B. 22, n° 7, p. 2957.

sale. Il cristallise alors un corps en fines aiguilles blanches, insoluble dans les solvants organiques usuels. Un simple lavage à la benzine suffisait pour l'obtenir parfaitement blanc.

Ces deux corps :

acide abiétique de colophane d'Alep : Rt 15 %

acide abiétique de colophane française : Rt 25 %
fondaient entre 150° et 160°, en se caramélisant légèrement et leur mélange n'avait aucune influence sur leur point de fusion.

L'étude chimique de ce corps n'a pu être poussée plus loin par nous. Cependant, l'identité de ces deux nitrosites ne semble faire aucun doute.

Il nous est donc possible d'affirmer l'identité des deux acides abiétiques, la seule dissemblance résidant dans la différence entre les rendements en dérivés cristallisés obtenus à partir de l'acide abiétique de la colophane de Bordeaux et ceux obtenus à partir de l'acide abiétique de la colophane d'Alep. Cette constatation restreint le nombre des hypothèses à formuler dans le but d'expliquer la formation d'un acide lévogyre dans la colophane française.

Nous allons aborder maintenant l'exposition d'une constatation faite dans l'étude des produits de pyrogénéation de l'acide abiétique d'Alep, pyrogénéation nous ayant conduit à un acide lévogyre assez semblable à l'acide β pyroabiétique rencontré plus haut.

ISOMERISATION ANORMALE DE L'ACIDE ABIETIQUE DE LA COLOPHANE D'ALEP

Le laboratoire de l'Institut du Pin ayant eu à préparer d'assez grosses quantités d'acide pyroabiétique, nous fûmes amenés à supprimer l'erlenmeyer en pyrex et à le remplacer par un vase cylin-

drique à large col en aluminium. Ce récipient réunissait les avantages suivants : solidité et contenance beaucoup plus grandes, remplissage plus facile.

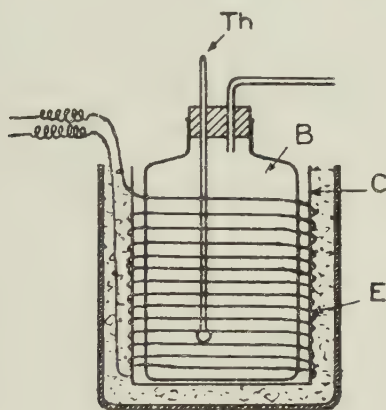


Fig. 8

De plus, le chauffage électrique avait été modifié. Le chauffage était assuré par un enroulement E autour d'un cylindre C, le récipient R contenant l'acide résinique étant placé comme il est indiqué sur le schéma ci-dessus (Fig. 8).

900 grammes de colophane d'Alep sont pyrogénés pendant une centaine d'heures à 230°, distillés, et la partie solide mise à cristalliser; au bout de trois cristallisations, nous fûmes surpris de tomber sur un acide qui était beaucoup moins soluble que l'acide α pyroabiétique, et qui possédait un pouvoir rotatoire de :

$$\alpha_j = -8^\circ$$

$$\alpha_v = -9^\circ$$

et un point de fusion extrêmement peu net, vers 175°; d'ailleurs les queues de cristallisations présentaient un pouvoir rotatoire positif de :

$$\alpha_j = + 18^\circ$$

$$\alpha_v = + 24^\circ$$

Tout d'abord, nous avons pensé nous être trompés de colophane et avoir pris pour colophane d'Alep une colophane française; plusieurs essais réitérés nous ont donné les mêmes résultats.

Nous avons donc pris de ce même galipot d'Alep dont nous nous étions servis pour démontrer son isomérisation en acide α pyroabiétique, galipot dont l'essence présente les caractères de l'essence d'Alep.

$$\alpha_j = + 44^\circ 10'$$

$$\alpha_v = + 48^\circ 10'$$

250 grammes de l'acide tiré de ce galipot par cristallisation alcoolique ont été chauffés pendant 96 heures à 245° dans un vase d'aluminium identique comme forme à celui utilisé jusqu'à présent, mais approprié comme dimensions.

Le vase avait été soigneusement nettoyé et offrait une surface intérieure parfaitement blanche et brillante. Puis, l'acide fut distillé dans le vide en totalité, la masse dissoute dans la soude, extraite à l'éther jusqu'à l'épuisement le plus complet possible de la solution alcaline en huiles de résine. Les acides sont régénérés par l'acide acétique et mis à cristalliser. Un fractionnement rapide en a été ensuite entrepris; les trois premières fractions ont donné les résultats exposés dans le tableau ci-après.

L'acide obtenu est très peu soluble dans l'alcool à froid. Sa solubilité limite est voisine de 2,5 % dans ce solvant, à la température ordinaire, ce qui le différencie encore de l'acide α pyroabiétique, qui, lui, est beaucoup plus soluble dans l'alcool à froid.

Nous nous trouvons donc en présence d'un acide nouveau qui est peut-être identique à l'acide β py-

$A_1 = 50 \text{ gr.}$	$B_1 = 40 \text{ gr.}$	$C = 10 \text{ gr.}$
$\downarrow$	$\downarrow$	$\alpha_v = 0$
A_{11}	B_{11}	$\alpha_v = 0$
$\alpha_j = -8^{\circ}5$	$\alpha_j = -9^{\circ}4$	
$\alpha_v = -10^{\circ}6$	$\alpha_v = -12^{\circ}2$	
$\downarrow$	$\downarrow$	
A_{111}	B_{111}	
$\alpha_j = -17^{\circ}2$	$\alpha_j = -18^{\circ}$	
$\alpha_v = -20^{\circ}$	$\alpha_v = -23^{\circ}2$	
$\downarrow$	$f = 166^{\circ}-170^{\circ}$	
$\downarrow$	$\downarrow$	
A_{1111}	B_{1111}	
$\alpha_j = -24^{\circ}6$	$\alpha_j = -19^{\circ}4$	
$\alpha_v = -28^{\circ}$	$\alpha_v = -23^{\circ}8$	
$\downarrow$	$f = 169^{\circ}-173^{\circ}$	
$\downarrow$	$\downarrow$	
A_{11111}	B_{11111}	
$\alpha_j = -25^{\circ}0$	$\alpha_j = -24^{\circ}$	
$\alpha_v = -30^{\circ}$	$\alpha_v = -27^{\circ}4$	
$f = 175^{\circ}-180^{\circ}$	$f = 172^{\circ}-175^{\circ}$	
$\downarrow$		
$\downarrow$		
A_{111111}		
$\alpha_j = -30^{\circ}0$		
$\alpha_v = -36^{\circ}8$		
$f = 176^{\circ}-182^{\circ}$		

Changement de solvant:
acide acétique

roabiétique, mais qui, de toutes façons, montre que l'isomérisation par la chaleur des acides résiniques n'est pas une chose simple, et que des facteurs que nous n'avons pu mettre en évidence d'une façon indubitable, y jouent un rôle très important.

CONCLUSIONS

Du travail que nous venons d'exposer, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Acide α pyroabiétique.

1° L'acide pyroabiétique, qui a été défini par MM. Dupont, Rouin et Dubourg, a été obtenu, lors des expériences précédemment exposées au cours de ce travail, avec un pouvoir rotatoire ainsi qu'un point de fusion plus élevé que ceux trouvés par ces auteurs.

2° Cet acide est toujours obtenu :

- a) Soit à partir des acides résiniques de la gomme de pin d'Alep;
- b) Soit à partir des acides primaires;
- c) Soit à partir de la colophane;
- d) Soit à partir de l'acide abiétique provenant de l'isomérisation de la colophane.

3° Les doubles liaisons sont extrêmement rebelles aux réactions d'additions.

4° Il donne un dérivé monosulfoné.

5° Cet acide possède, comme tous les acides résiniques, un groupe carboxylique dont quelques principaux dérivés ont été étudiés, et, en particulier, quelques sels métalliques.

6° Déshydrogéné par le soufre, il donne du rétène avec des rendements de l'ordre de 50 %.

Acide β pyroabiétique.

1° Nous avons repris le travail de Fonrobert, et avons trouvé, comme lui, un acide lévogyre à point de fusion plus élevé que celui de l'acide pyroabiétique, et que nous pensons pouvoir identifier avec un des acides colophaniques de Klason et Köhler.

2° La pyrogénéation de divers acides primaires a été entreprise et elle a donné les résultats suivants :

- a) l'acide α pimarique ne donne pas, par pyrogénéation d'acide à pouvoir rotatoire gauche ;
- b) l'acide β pimarique donne un acide à pouvoir rotatoire gauche.
- c) Quoique donnant des dérivés cristallisés identiques à l'acide abiétique de la colophane d'Alep, l'acide abiétique de la colophane française nous a donné, par pyrogénéation, un acide pyroabiétique de pouvoir rotatoire gauche.

3° Les acides résiniques de la gemme de pin d'Alep, donnent, dans certaines circonstances que nous n'avons pas pu préciser expérimentalement, un acide de pouvoir rotatoire gauche, peut-être identique à l'acide β pyro-abiétique.

Ce travail a été exécuté dans les Laboratoires de l'Institut du Pin, sous la direction de M. le Doyen Dupont. Je voudrais qu'il trouve ici, avec l'expression de ma vive admiration, la certitude des sentiments de respect et d'affection qu'il m'est impossible de rendre plus tangibles dans les quelques lignes trop brèves d'une conclusion.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	9
CHAPITRE I	
Les Acides primaires et térébenthéniques.....	11
CHAPITRE II	
L'Acide pyroabiétique.....	23
CHAPITRE III	
Pyrogénéation de la colophane française.....	51
CONCLUSIONS.....	73



VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Vu: Bordeaux, le 12 OCT. 1933
Le Doyen, *Le Recteur de l'Académie.*
G. DUPONT TERRACHER.

